УДК 541.182

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ПРИ ФИЛЬТРАЦИИ ЧЕРЕЗ ПОРИСТЫЕ ДИАФРАГМЫ

Ю. Б. Борковская, Н. И. Жарких

Широко известно явление опреснения растворов при продавливании сквозь полимерные динамические мембраны или иные узкопористые диафрагмы, называемое обратным осмосом [1, 2]. При обратном осмосе из мембраны вытекает менее концентрированный раствор, а излишек растворенного вещества остается в камере высокого давления перед мембраной. Менее известен другой эффект, в известном смысле «обратный» обратному осмосу — концентрирование вытекающего из мембраны раствора [3—5]. Имеется в виду не пьезодиализ [2], который, как известно, требует мембран специальной зарядово-мозаичной структуры или специального расположения катионитных и анионитных мембран, а эффект концентрирования при использовании мембран, если разделение обусловлено зарядом мембраны в особых условиях, установленных в данной работе.

Возможность концентрирования раствора в процессе обратного осмоса. Можно указать три физические причины концентрирования.

1. Особый характер поверхностных сил, приводящий к положительной адсорбции растворенного вещества мембраной. При приложении давления конвективный поток жидкости выносит этот излишек растворенного вещества в камеру низкого давления. Этот механизм наиболее вероятен для растворов неэлектролитов или для таких мембран, у которых электрический заряд играет малую роль в общем балансе поверхностных сил (для электролитов). По-видимому, описанное в [3, 4] концентрирование растворов органических веществ может быть объяснено этой причиной.

2. Различие коэффициентов диффузии коионов и противоионов (несимметричность электролита). Чтобы пояснить каким образом это может приводить к концентрированию, рассмотрим процесс при помощи диаграмм переноса [6]. Пусть мембрана заряжена слабо, тогда адсорбция противоионов будет положительна и пропорциональна ζ-потенциалу, а адсорбция коионов — отрицательна и равна по абсолютной величине адсорбции противоионов. Следовательно, избыточные конвективные потоки I_v^+ и I_v^- («+» и «−» означают противо- и коионы, безотносительно к знаку заряда мембраны), возникающие под действием давления, также равны по абсолютной величине (рис. 1, *а*). Разность $I_v^+ - I_v^-$ дает полный конвективный электрический ток I_v. Поскольку в процессе обратного осмоса ток через мембрану равен нулю, конвективный ток I_v должен быть скомпенсирован встречным электромиграционным потоком I_E, возникающим под действием потенциала течения (мы рассматриваем случай больших чисел Пекле, когда диффузионные потоки несущественны). Ток I_E частично переносится противоионами, частично коионами:

$$I_E = I_E^+ - I_E^- .$$

Доля электрического тока, переносимого ионами данного сорта, называется электрическим числом переноса

$$a_E^+ = \frac{|I_E^+|}{|I_E|},$$

$$a_E^- = \frac{|I_E^-|}{|I_E|}.$$

Пусть противоионы переносят бóльшую часть тока ($a_E^+ > a_E^-$) (рис. 1, *а*). Взяв векторную сумму потоков соответственно I_E^- и I_v^+, I_E^- и I_v^-, найдем, что суммарные потоки ионов I_Σ^+ направлены против потока исходного раствора I_0, что соответствует опреснению (обычному обратному осмосу).

Если же бóльшую часть тока переносят коионы ($a_E^+ < a_E^-$) (рис. 1, *б*), то суммарные потоки направлены по потоку I_0 и вытекающий раствор концентрируется.

В рассматриваемом случае слабозаряженной мембраны, когда поверхностная проводимость отсутствует, заметное различие чисел переноса $a_E^\pm$ может быть вызвано только различием коэффициентов диффузии ионов $D^\pm$. С известной степенью точности можно полагать, что $a_E^\pm \sim D_E^\pm$, тогда опреснению соответствует

$$D^+ > D^- , \tag{1}$$

концентрированию

$$D^+ < D^-, \qquad (2)$$

а при $D^+ = D^-$ — разделение вообще отсутствует.

В работе [5], где впервые была построена теория этого эффекта (на модели прямых капилляров) и получено экспериментальное доказательство его существования, приводится более общий критерий соотношения коэффициентов диффузии, учитывающий поверхностную проводимость. При сильном перекрытии двойных слоев в капилляре опреснение происходит при условии [5]

$$\frac{D^+}{D^-} > e^{|\zeta|}, \qquad (3)$$

а концентрирование при

$$\frac{D^+}{D^-} < e^{|\zeta|}. \qquad (4)$$

Легко видеть, что неравенства (3—4) при $\zeta \to 0$ переходят в (1—2).

3. Третий, наиболее тонкий механизм концентрирования, в известном смысле служит дополнением к предыдущему: в отличие от второго механизма, обусловленного несимметричностью электролита, третий действует и для симметричного электролита. Чтобы пояснить его происхождение, обратимся снова к диаграммам переноса. Адсорбцию ионов в мембране $\Gamma_0^\pm$ можно выразить формулой

$$\Gamma_0^\pm = \frac{c_0}{2\pi R}\int_0^R \left(e^{\pm|\tilde{\varphi}_{eq}(r)|} - 1\right) r dr, \qquad (5)$$

где $\tilde{\varphi}_{eq}(r)$ — безразмерный равновесный потенциал двойного слоя; R — радиус каппилляра; c_0 — концентрация электролита.

Если разложить в ряд экспоненту в (5) и удержать только первый неисчезающий член, получим равенство

$$\Gamma_0^\pm = \pm\frac{c_0}{2\pi R}\int_0^R |\tilde{\varphi}_{eq}(r)| r dr,$$

$$|\Gamma_0^+| = |\Gamma_0^-|. \qquad (6)$$

Именно на основе (6) и нарисованы диаграммы (рис. 1, *а*, *б*). Если же удержать в разложении два члена, то получим

$$\Gamma_0^+ = \frac{c_0}{2\pi R}\int_0^R \left(|\tilde{\varphi}_{eq}(r)| + \frac{\tilde{\varphi}_{eq}^2(r)}{2}\right) r dr, \qquad (7)$$

$$\Gamma_0^- = \frac{c_0}{2\pi R}\int_0^R \left(-|\tilde{\varphi}_{eq}(r)| + \frac{\tilde{\varphi}_{eq}^2(r)}{2}\right) r dr, \qquad (8)$$

$$|\Gamma_0^+| > |\Gamma_0^-|. \qquad (9)$$

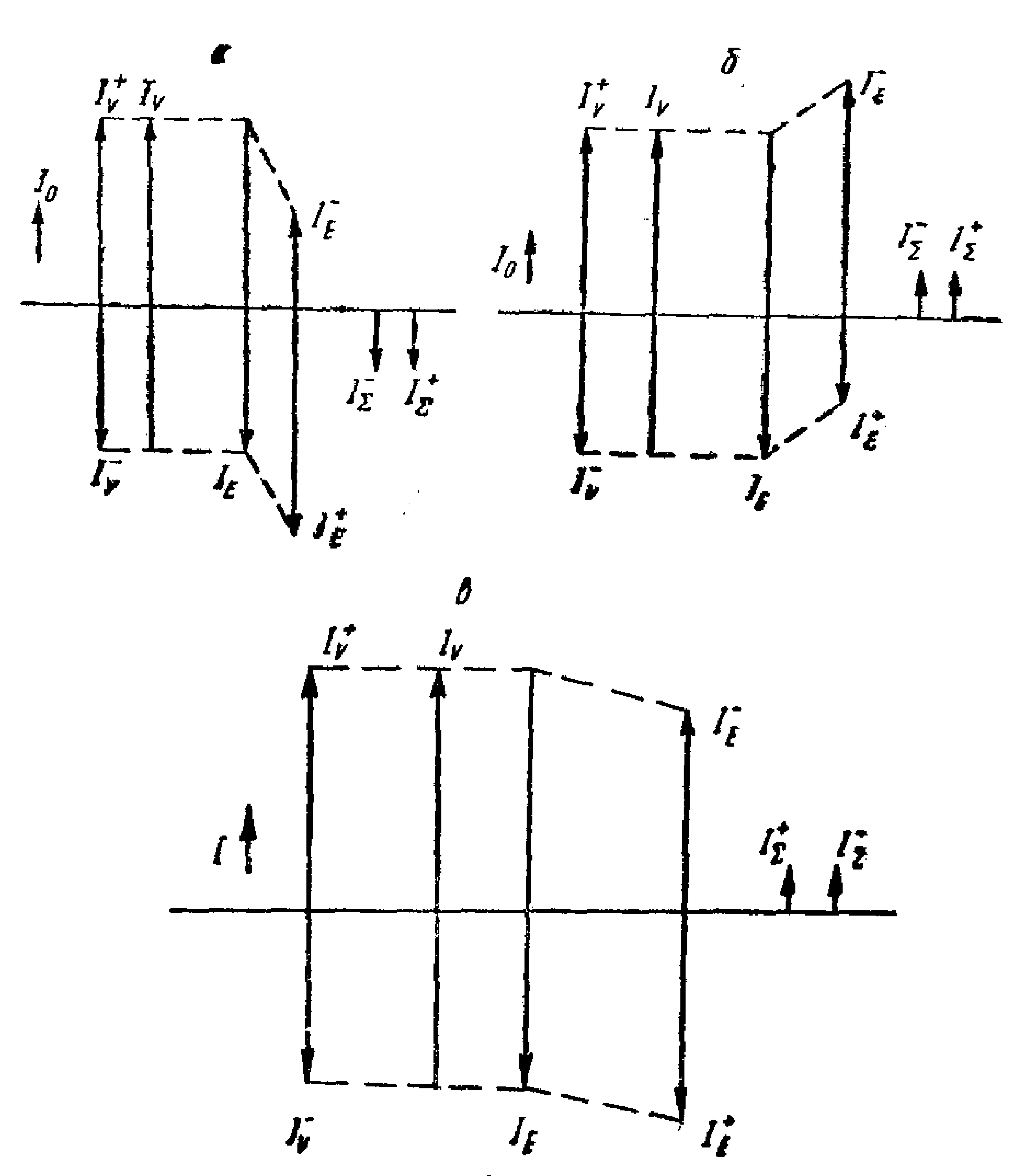


Рис. 1. Диаграмма переноса ионов при $a_E^+ > a_E^-$ (*а*) (опреснение); $a_E^+ < a_E^-$ (*б*) (концентрирование), и концентрировании, вызванном неравенством адсорбций Γ_0^+ и Γ_0^- (*в*).

Таким образом, адсорбция противоионов больше адсорбции коионов и соответственно $|I_0^+| > |I_0^-|$ (см. рис. 1, *в*). Теперь, если даже $a_E^+ = a_E^-$, будет наблюдаться концентрирование.

Как уже отмечалось, случай равенства чисел переноса для симметричного электролита возможен при отсутствии поверхностной проводимости, которая, как показано в [7], отсутствует при

$$\mathrm{Rel} = \frac{\varkappa^\sigma}{KR} = \frac{2(ch\,\zeta/2 - 1)}{\varkappa R} \ll 1, \qquad (10)$$

где $\varkappa^\sigma$ — удельная поверхностная проводимость; K — проводимость раствора; $\varkappa$ — обратный дебаевский радиус, т. е. при $\varkappa R \gg 1$.

Если на рис. 1 сопоставить *а* и *в*, то в целом третий механизм концентрирования можно пояснить так: при достаточно сильном перекрытии двойных слоев в мембране поверхностная проводимость велика, и вклад потенциала течения в разделение превышает вклад неравенства адсорбций (9); поэтому происходит опреснение; по мере утоньшения двойных слоев электропроводность капилляра растет, поле потенциала течения и роль поверхностной проводимости снижаются, и в общем эффекте начинает доминировать неравенство адсорбций, приводящее к концентрированию.

Интересно отметить, что это «обратноосмотическое» концентрирование оказывается, таким

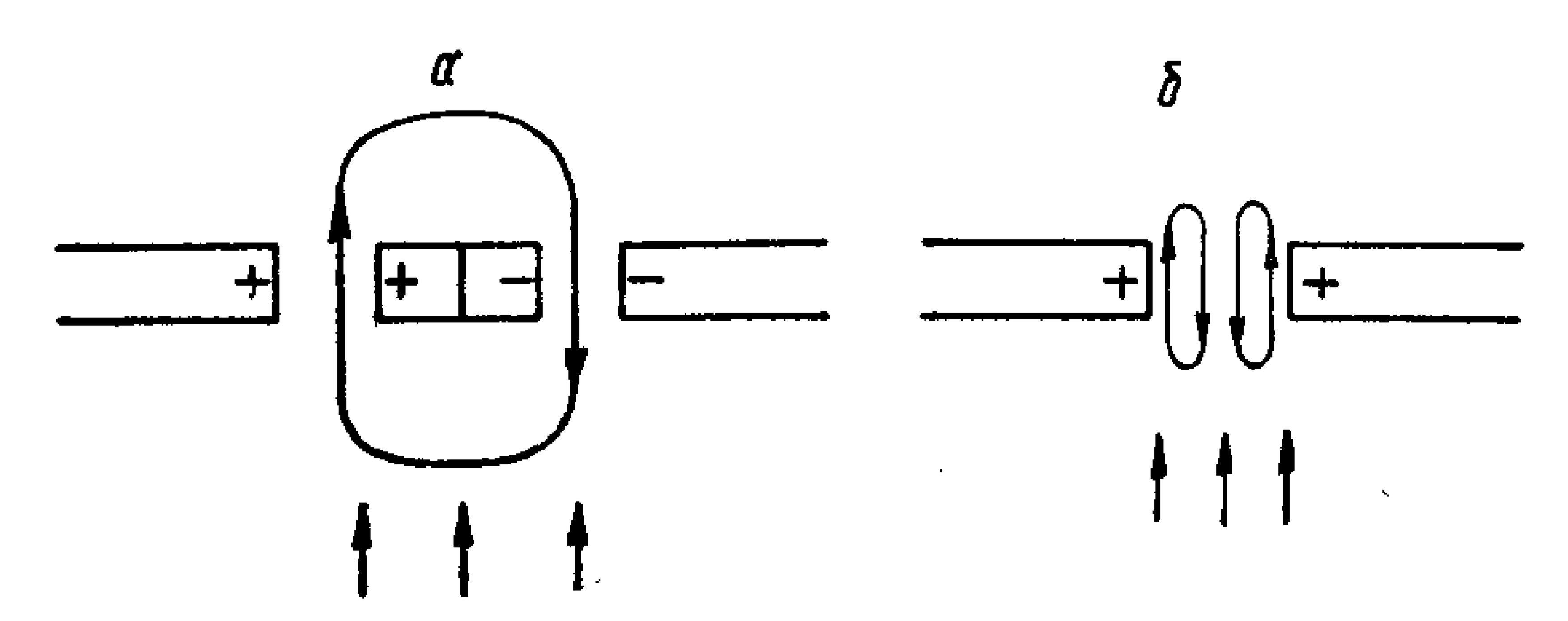


Рис. 2. Замыкание электрического тока при пьезодиализе через соседнюю противоположно заряженную мембрану (*а*) и при обратном осмосе через электролит внутри капилляра (*б*).

образом, связанным с упомянутым ранее пьезодиализом [2]. В пьезодиализе концентрирование происходит за счет исчезновения потенциала течения (из-за специального расположения мембран). В рассматриваемом случае концентрирование также обусловлено подавлением потенциала течения (вернее, не самого потенциала течения, а его вклада в селективность). При пьезодиализе поле потенциала течения уменьшается за счет замыкания тока I_v через соседнюю, противоположно заряженную мембрану (рис. 2, *а*), в данном эффекте поле потенциала течения уменьшается за счет «замыкания» полюсов капилляром с высокой проводимостью (рис. 2, *б*) — своеобразный «внутренний» пьезодиализ. Далее, это «внутреннее» замыкание вполне аналогично внутреннему замыканию кольцевого тока на мозаичной мембране особой «трубчатой» структуры [8]. Применительно к таким мембранам (равно как и к амфолитным мембранам) разграничение пьезодиализ — обратный осмос с «внутренним» замыканием вполне условно.

Обратноосмотическое разделение при тонком ДС. Интересно выяснить, как велико максимально возможное концентрирование при реализации третьего из указанных механизмов. Исследование обратного осмоса для симметричного электролита в приближении малого ζ-потенциала, проведенное в [9], подтверждает качественные рассуждения о существовании концентрирования при некоторых значениях параметров. Однако, поскольку с одной стороны теория в [9] ограничена по ζ, а с другой — эффект концентрирования $\simeq \zeta^2$ и имеет место лишь при $\varkappa a \gg 1$, то для нахождения максимального концентрирования естественно в качестве малого параметра использовать $(\varkappa a)^{-1}$, а на значения ζ ограничения не накладывать.

Рассмотрим обратный осмос при $\varkappa a \gg 1$ на мембране из сфер. Для решения возникающей сложной краевой задачи воспользуемся известным из гидродинамики [10] и обобщенным в [11] для электрокинетических явлений ячеечным методом. Этот приближенный метод основан на идее, что систему можно разбить на ряд одинаковых сферических ячеек с одной частицей в каждой из них. Краевая задача сводится к рассмотрению одной частицы. Таким способом можно найти все кинетические коэффициенты мембраны [12]. Для нахождения задержки при обратном осмосе ячеечным методом, если пренебречь ионоосмотическими поправками скорости, следует решить уравнение непрерывности потоков ионов $j^{\pm}$

$$\operatorname{div} j^{\pm} = 0 \tag{11}$$

совместно с четырьмя граничными условиями. Два из них задаются на поверхности частицы

$$j_r^{\pm}\big|_{r=a} = 0 \tag{12}$$

(a — радиус частицы), а третье выражает отсутствие электрического тока I_2 через мембрану

$$I_2 = 0. \tag{13}$$

Четвертое граничное условие, как показано в [9], в простой аналитической форме может быть записано лишь в двух предельных случаях.

$\mathrm{Pe} \ll 1$ (Pe — число Пекле: $\mathrm{Pe} = I_0 S/DL$, где L, S — длина и сечение мембраны, D — коэффициент диффузии). В этом случае поток соли I_3 по сравнению с его конвективной и диффузионной составляющими мал, что позволяет найти величину перепада концентрации соли по мембране и определить задержку R по формуле

$$\mathrm{R} = \frac{c_1 - c_2}{c_1}, \tag{14}$$

где c_1 и c_2 — концентрация электролита соответственно до и после мембраны.

$\mathrm{Pe} \gg 1$. В этом случае четвертое граничное условие выражает отсутствие перепада концентрации в основном объеме мембраны, что позволяет найти поток соли I_3 через мембрану и определить задержку R по формуле:

$$\mathrm{R} = -\frac{I_3}{c_1 I_1}. \tag{15}$$

Выражения (14) и (15) являются определениями задержки и совпадают в стационарном режиме.

Концентрированию соответствует $\mathrm{R}<0$, опреснению — $\mathrm{R}>0$. Не останавливаясь более на подробностях реализации ячеечного метода, описанных в [1, 2], приведем результат.

Для $\mathrm{Pe} \ll 1$:

$$\mathrm{R} = -\frac{9}{4}\cdot\frac{z\mathrm{Pe}}{a^2}\cdot\frac{p}{Q}\times \\ \times\left[\frac{(1-p)(\Gamma_1^+ + \Gamma_1^-) + \dfrac{z}{a}(1+2p)\times \times(\Gamma_1^+\Gamma_0^- + \Gamma_1^-\Gamma_0^+)}{(1-p)+(1+2p)\cdot 2\,\mathrm{Rel}}\right], \tag{16}$$

для $\mathrm{Pe} \gg 1$

$$R = -\frac{9}{4} \cdot \frac{zp(1-p)}{Qa^2} \times$$

$$\times \left[\frac{(1-p)(\Gamma_1^+ + \Gamma_1^-) + \frac{z}{a}(1+2p) \times \times (\Gamma_1^+ \Gamma_0^- + \Gamma_1^- \Gamma_0^+)}{(1-p)(1+p/2) + 2\mathrm{Rel}(1+p/4+p^2)} \right], \quad (17)$$

где

$$\Gamma_1^{\pm} = \frac{4}{z\varkappa^2} \ln \frac{1+e^{-\zeta z/2}}{2}, \quad (18)$$

$$\Gamma_0^{\pm} = \frac{2(e^{\mp \zeta z/2} - 1)}{z\varkappa}, \quad (19)$$

$$Q = 1 - 1{,}8p^{1/3} + p - 0{,}2p^2, \quad (20)$$

где p — объемная доля твердой фазы; z — валентность ионов бинарного электролита. Формулы (16—20) дают зависимость R от параметров $\varkappa a$; ζ; Pe, p. Характер этих зависимостей иллюстрируется графиками на рис. 3, *а, б, в*. Будем рассматривать случай $\mathrm{Pe} \gg 1$, так как нас интересуют большие значения R.

1. $R(\varkappa a)$; $\zeta=3$; $p=0{,}3$; 0,6 (рис. 3, *а*). С увеличением $\varkappa a$ (т. е. с утоньшением ДС), как отмечалось выше, снижается роль поверхностной проводимости в полной проводимости капилляра, уменьшается потенциал течения и опреснение переходит в концентрирование, достигающее при некотором $\varkappa a$ максимума (при $\varkappa a = 30$ и 85 для выбранных значений параметров). При дальнейшем росте $\varkappa a$ R приближается к нулю. Это связано с исчезновением всякого влияния ДС на величину потоков при стремлении $\varkappa a$ к бесконечности.

2. $R(p)$; $\zeta=3$; $\varkappa a=30$; 100 (рис. 3, *б*). Как видно из рис. 3, при больших $\varkappa a$ наблюдается концентрирование, однако с ростом объемной доли тонкий по отношению к радиусу частицы a ДС перестает быть достаточно тонким по отношению к расстоянию между поверхностями частиц $(в-a)$ ($в$ — радиус ячейки, удовлетворяющий условию $(a/в)^3=p$). При увеличении p концентрирование переходит в опреснение, когда ДС начинает занимать $\gtrsim 0{,}1$ от расстояния $(в-a)$ при $\zeta=3$. ($R=0$ при $\zeta=3$, при $9<\varkappa(в-a)<15$ для различных $\varkappa a$ и p). Для бóльших ζ такой переход осуществляется при более тонких ДС, как будет видно из следующего графика.

3. $R(\zeta^2)$; $p=0{,}6$; $\varkappa a=30$; 50; 70; 100 (рис. 3, *в*). Концентрирование, имеющее место при тонких ДС ($\varkappa a=70$, 100) и $\zeta=3$, переходит в опреснение с ростом ζ.

Границы применимости используемых приближений. Попытаемся определить границы применимости приведенной теории. Будем считать, что теория для малых ζ [9] ($\zeta=0{,}1$) наверняка справедлива, и найденные по ней R истинны. Сравнивая численно значения R, полученные двумя способами при $\zeta=0{,}1$, найдем параметры p и $\varkappa a$, при которых различие между этими значениями составляет 10 % (рис. 4). Справа от кривой на рис. 4 находится область значений $\varkappa a$, для которых это различие <10 %. При $\zeta>0{,}1$ в этой области теория тонкого ДС будет тем более справедлива, так как при увеличении ζ эффективная толщина ДС снижается. Таким образом, чем толще ДС, тем до меньших p применима теория тонкого ДС. Удобно ввести параметр $\varkappa(в-a)$, так как во всех точках кривой на рис. 4 $\varkappa(в-a) \approx 15$. Можно сказать, что условием применимости теории тонкого ДС в концентрированных дисперсных

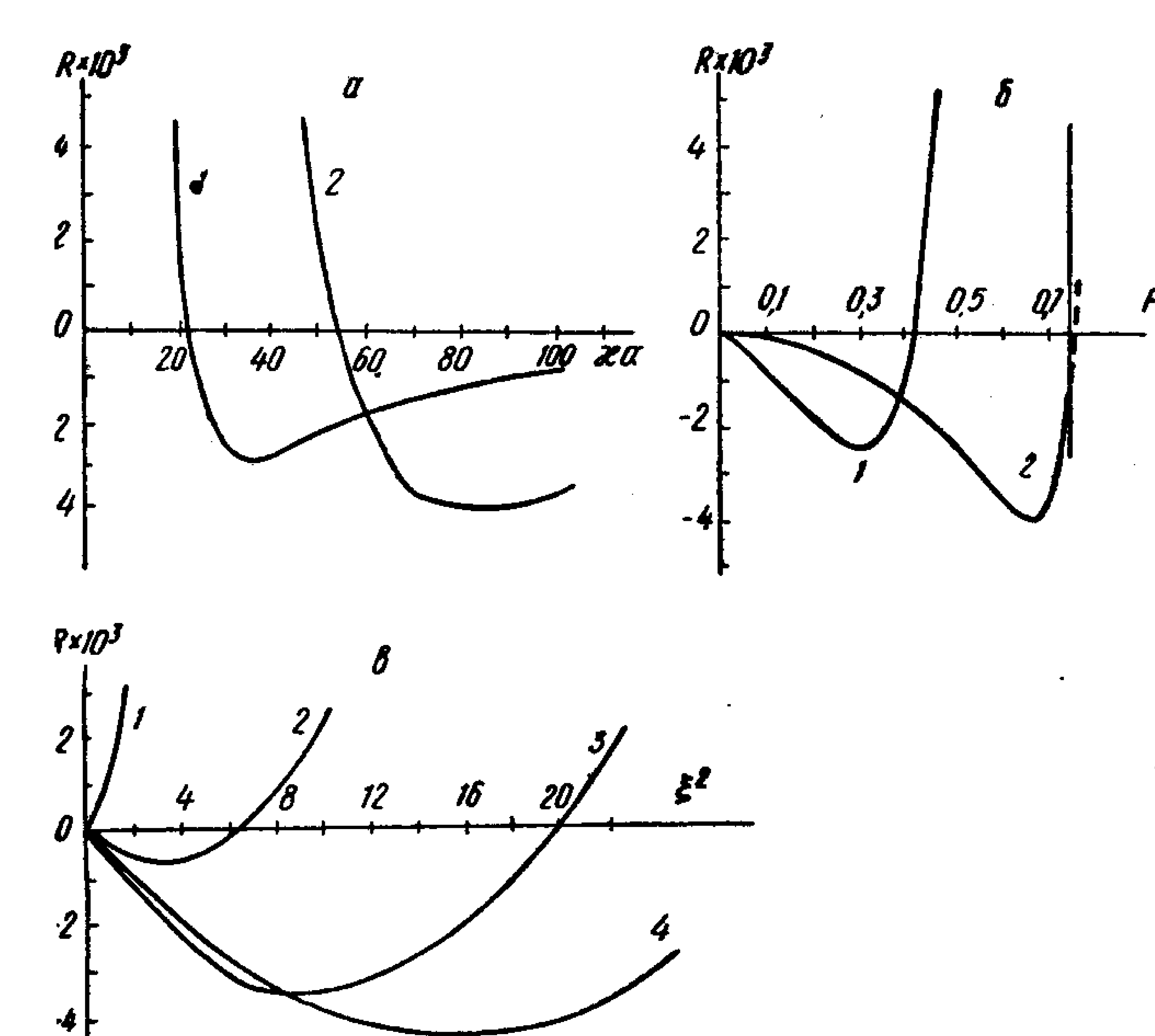


Рис. 3. Зависимость задержки от толщины ДС при $\zeta=3$ и $p=0{,}3$ (*1*); 0,6 (*2*) (*а*); от величины объемной доли p при $\zeta=3$ и $\varkappa a=30$ (*1*); 100 (*2*) (*б*); от величины ζ^2 при $p=0{,}6$ и $\varkappa a=30$ (*1*); 50 (*2*); 70 (*3*); 100 (*4*) (*в*).

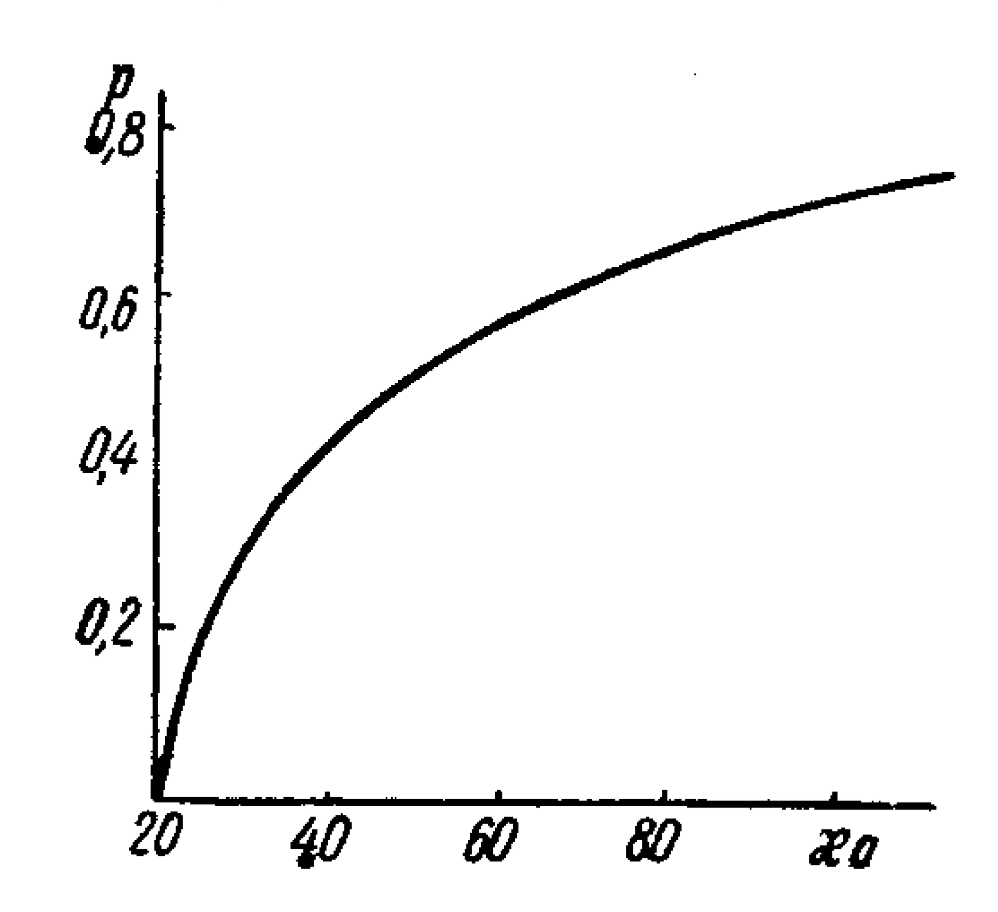


Рис. 4. Кривая для определения границы применимости приближения тонкого ДС.

системах кроме известного [13] условия $\varkappa a > 30$, служит условие $\varkappa(b-a) > 15$.

Из сравнения полученных нами и в [9] результатов можно судить и о границе применимости теории [9] по ζ. Приближение малых ζ справедливо до таких его значений, до которых зависимости, полученные в приближении больших $\varkappa a$, линейны. Первый член разложения по $\zeta/\varkappa a$ в R в обоих случаях одинаков и при $Pe \gg 1$ имеет вид

$$R = -\frac{9}{16}\frac{p(1-p)\zeta^2}{(1+p/2)Q(\varkappa a)^2}.$$

Из рис. 3, *в* видно, что при фиксированном p ($p=0{,}6$) с увеличением $\varkappa a$ ($\varkappa a=30$; 50; 70; 100) увеличивается ζ, до которого зависимость задержки от ζ линейна. Таким образом, чем тоньше двойной слой, тем до больших ζ применимо приближение малых ζ. Например, при $p=0{,}6$ $\varkappa a=70$ приближение малых ζ справедливо до $\zeta \leqslant 1{,}5$, при $\varkappa a=100$ до $\zeta \leqslant 2$.

Максимальное концентрирование. Концентрирование, о котором идет речь, очень мало. В [9] показано, что для малых значений ζ-потенциала максимально возможное значение R при опреснении — $|R|_{max}=\zeta^2/2$; при концентрировании же $R_{min}=9\cdot10^{-4}\zeta^2$ (при $\varkappa a=105$, $p=0{,}74$). Даже полагая, что $\zeta=2$ можно считать малым потенциалом, получим лишь $R_{min}=3{,}6\cdot10^{-3}$. Можно ли получить большее концентрирование, увеличивая ζ? Численный анализ выражения (17) позволяет определить, что максимальное концентрирование достигается при $\zeta=3{,}9$, при плотной упаковке ($p=0{,}74$) и $\varkappa a=170$, и получаем $R_{min}=4{,}5\cdot10^{-3}$. Причем этот максимум находится на дне пологого оврага, т. е. в области $0{,}6<p<0{,}74$; $3{,}6<\zeta^2<4$; $100<\varkappa a<170$ существует много точек, в которых R отличается от R_{min} менее чем на 5 %.

Отметим, что, несмотря на малую величину концентрирования (концентрация на выходе отличается от концентрации на входе менее чем на 0,5 %), этот эффект экспериментально возможно может быть обнаружен при обратноосмотическом продавливании растворов с концентрацией, близкой к концентрации насыщенного раствора. По тому, с какой стороны от мембраны начнет выпадать осадок, можно судить о том, происходит ли концентрирование или опреснение. Такое явление может иметь значение при образовании осадков в процессе просачивания воды с некоторыми растворенными в ней веществами через горные породы.

1. *Дытнерский Ю. И.* Обратный осмос и ультрафильтрация. — М. : Химия, 1978.—352 с.
2. *Leitz F. B.* Piezodialysis. — In: Membrane Separation Processes. Amsterdam : Elsevier, 1976, p. 540—548.
3. *Permeability* of cellulose acetate membranes to selected solutes / H. K. Lonsdale, B. P. Cross, F. M. Graber et al. — J. Macromol. Sci., B, 1971, 5, N 1, p. 167—187.
4. *Палейчук В. С., Кучерук Д. Д.* Концентрирование водных растворов *м*-бензолдисульфоната методом обратного осмоса. — Химия и технология воды, 1980, 2, № 3, с. 230—233.
5. *Лакштанов Л. З.* Транспортные явления при фильтрации растворов электролитов в пористых средах: Автореф. дис. ... канд. хим. наук, М., 1981.—24 с.
6. *Шилов В. Н., Мищук Н. А.* Феноменологическое описание задержки электролита при обратном осмосе. — Физика молекул, 1980, № 9, с. 78—88.
7. *Духин С. С., Шилов В. Н.* Диэлектрические явления и двойной слой в дисперсных системах и полиэлектролитах. — Киев : Наук. думка, 1972.—246 с.
8. *Экспериментально*-теоретические проблемы пьезодиализа / Н. И. Жарких, В. Н. Шилов, С. С. Духин, Ю. Б. Борковская. — Физика молекул, 1980, № 9, с. 89—110.
9. *Жарких Н. И., Шилов В. Н.* Теория обратного осмоса на мембране из сферических частиц. Приближение Дебая. — Химия и технология воды, 1981, 4, № 1, с. 3—9.
10. *Хаппель Д., Бреннер Г.* Гидродинамика при малых числах Рейнольдса. — М. : Мир, 1976.—680 с.
11. *Шилов В. Н., Жарких Н. И., Борковская Ю. Б.* Теория неравновесных электроповерхностных явлений в концентрированных дисперсных системах. 1. Применение метода термодинамики необратимых процессов к ячеечной модели концентрированной дисперсии. — Коллоид. журн., 1981, 43, № 3, с. 540—545.
12. *Жарких Н. И., Борковская Ю. Б.* Теория неравновесных электроповерхностных явлений в концентрированных дисперсных системах. 2. Расчет кинетических коэффициентов в системе цилиндрических частиц с тонким двойным слоем. — Там же, № 4, с. 652—659.
13. *Шилов В. Н., Зонтаг Х., Иченский В. И.* Индуцированный дипольный момент сферической непроводящей частицы. — Там же, 1980, 42, № 4, с. 715—723.

Институт коллоидной химии
и химии воды им. А. В. Думанского
АН УССР г. Киев

Поступила
26.02. 1982 г.